

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/022720

発行日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(43) 国際公開日 平成14年3月21日(2002.3.21)

(51) Int. Cl.⁷

F1

C08J 5/18
B29C 41/24
// B29K 1:00
B29L 7:00
C08L 1:12

C08J 5/18 CEP
B29C 41/24
B29K 1:00
B29L 7:00
C08L 1:12

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

出願番号 特願2002-526966(P2002-526966)
(21) 国際出願番号 PCT/JP2001/007949
(22) 国際出願日 平成13年9月13日(2001.9.13)
(31) 優先権主張番号 特願2000-278034(P2000-278034)
(32) 優先日 平成12年9月13日(2000.9.13)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)
(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, C, N, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, R, O, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(74) 代理人 100074675
弁理士 柳川 泰男
(72) 発明者 山田 司
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースアシレートフィルムの製造方法

(57) 【要約】

セルロースアシレートを実質的に非塩素系溶剤から構成される主溶剤とアルコールとの混合溶剤に溶解後、製膜するセルロースアシレートフィルムの製造方法において、16乃至23の範囲の溶解度パラメータを有する主溶剤と、20乃至30の溶解度パラメータを有するアルコールとを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルロースアシレートを実質的に非塩素系溶剤から構成される主溶剤とアルコールとの混合溶剤に溶解後、製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法であって、該主溶剤が 16 乃至 23 の範囲の溶解度パラメータを有し、アルコールが 20 乃至 30 の溶解度パラメータを有することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 2】

該主溶剤が実質的に炭素原子数 3 以上 12 以下の単一または複数の混合溶剤からなり、かつ分子中に含酸素官能基を少なくとも 1 つ以上有する溶剤である請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

10

【請求項 3】

該含酸素含有基がエーテル基、カルボニル基、エステル基のいずれかより選択される官能基である請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 4】

該混合溶剤が 60 乃至 98 質量%の主溶剤と 40 乃至 2 質量%のアルコールとから構成される請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 5】

主溶剤、およびアルコールの沸点が 250℃以下である請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

20

【請求項 6】

該セルロースアシレートが、式 (I) ~ (IV) 全てを満足するようにセルロースの水酸基が置換されている請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法：

$$(I) \quad 2.6 \leq A + B \leq 3.0$$

$$(II) \quad 2.0 \leq A \leq 3.0$$

$$(III) \quad 0 \leq B \leq 0.8$$

$$(IV) \quad 1.9 < A - B$$

〔式中、A および B は、セルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基であって、A はアセチル基の置換度、B は炭素原子数 3 ~ 5 のアシル基の置換度である〕。

30

【請求項 7】

該セルロースアシレートがセルロースアセテートである請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 8】

該セルロースアシレートの溶解が、-80℃以上 0℃以下に冷却する工程を含む請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 9】

該セルロースアシレートの溶解が、40℃以上 200℃以下に加熱する工程を含む請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 10】

40

主溶剤の 3 ~ 30 質量%が炭素原子数 4 ~ 12 のケトン類である請求の範囲第 8 項もしくは第 9 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【請求項 11】

溶解後のセルロースアシレート溶液の慣性自乗半径が 40 ~ 200 nm であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載のセルロースアシレートフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

〔技術分野〕

本発明は、セルロースアシレートフィルムの製造方法に関する。

〔従来技術〕

セルロースアシレートフィルムは、その強靱性と難燃性、光学的等方性から各種の写真材

50

料や光学材料に用いられている。これらのセルロースアシレートフィルムは、一般にソルベントキャスト（溶液製膜）法により製造する。即ちセルロースアシレートを溶解した溶液（ドープ）を支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。従来溶媒にはジクロロメタンを70wt%以上含むと塩素系溶剤が用いられてきた。しかしこれらの塩素系溶剤は環境保護の観点から非塩素系他溶剤への置き換えが検討されてきた。例えば、アセトン、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ニトロメタン、1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリン、N-メチルピロリドンなどが知られている。しかし、これらの溶剤は、十分な高濃度で溶解できなかつたり、沸点が高すぎ乾燥できなかったり、乾燥中に過酸化物を生成し易く爆発の危険があつたりし、実用的ではなかつた。

10

〔発明の要旨〕

本発明の目的は、セルロースアセテートが実質的に非塩素系溶媒に溶解された溶液の経時安定性を改善し、レターデーション斑が発生し難いセルロースアシレートフィルムの製造方法を提供することである。

本発明は、セルロースアシレートを実質的に非塩素系溶剤から構成される主溶剤とアルコールとの混合溶剤に溶解後、製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法であつて、該主溶剤が16乃至23の範囲の溶解度パラメータを有し、アルコールが20乃至30の溶解度パラメータを有することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法を提供する。

本発明のセルロースアシレートフィルムの製造方法における好ましい態様は、下記の通りである。

20

(1) 該主溶剤が実質的に炭素原子数3以上12以下の単一または複数の混合溶剤からなり、かつ分子中に含酸素官能基を少なくとも1つ以上有する溶剤であること。

(2) 該含酸素含有基がエーテル基、カルボニル基、エステル基のいずれかより選択される官能基であること。

(3) 該混合溶剤が60乃至98質量%の主溶剤と40乃至2質量%のアルコールとから構成されること。

(4) 主溶剤、およびアルコールの沸点が250℃以下であること。

(5) 該セルロースアシレートが、式(I)～(IV)全てを満足するようにセルロースの水酸基が置換されていること。

30

(I) $2.6 \leq A + B \leq 3.0$

(II) $2.0 \leq A \leq 3.0$

(III) $0 \leq B \leq 0.8$

(IV) $1.9 < A - B$

〔式中、AおよびBは、セルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基であつて、Aはアセチル基の置換度、Bは炭素原子数3～5のアシル基の置換度である〕。

(6) セルロースアシレートがセルロースアセテートであること。

(7) セルロースアシレートの溶解が、-80℃以上0℃以下に冷却する工程を含むこと。

(8) 該セルロースアシレートの溶解が、40℃以上200℃以下に加熱する工程を含むこと。

40

(9) 前記の(7)もしくは(8)において、主溶剤の3～30質量%が、炭素原子数4～12のケトン類であること。

(10) 溶解後のセルロースアシレート溶液の慣性自乗半径が40～200nmであること。

セルロースアシレートを実質的に非塩素系溶剤から構成される主溶剤とアルコールとの混合溶剤に溶解後、製膜することを特徴とするセルロースアシレートフィルムの製造方法において、主溶剤の溶解度パラメータを16乃至23の範囲に、そして、アルコールの溶解度パラメータを20乃至30に調節することにより、セルロースアシレート溶液の経時安定性が改善され、フィルムの機械特性、光学特性に問題のないセルロースアシレートフィ

50

ルムを提供することができる。

〔発明の詳細な説明〕

本発明に用いられるセルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用できるし、混合して使用してもよい。これらのセルロースから得られる本発明のセルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が上記式 (I) ~ (IV) の全てを満足するものである。

ここで、式中 A 及び B はセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、A はアセチル基の置換度、また B は炭素原子数 3 ~ 5 のアシル基の置換度である。セルロースには 1 グルコース単位に 3 個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基 3.0 に対する置換度を表すもので、最大の置換度が 3.0 である。なお、置換度はセルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数 3 ~ 5 の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTM の D-817-91 に準じて実施することが出来る。

B = 0 のものは、トリアセチルセルロース (TAC) と呼ばれ、一方 B > 0 のものをセルロース混合脂肪酸エステルとも呼ばれている。より好ましくは TAC である。

TAC は式 (V) および (VI) を満足するものである。

$$(V) \quad 2.6 \leq A \leq 3.0$$

$$(VI) \quad 0 = B$$

セルロース混合脂肪酸エステルはアセチル基の他に炭素原子数 3 ~ 5 のアシル基を含むものであり、好ましいものとしてプロピオニル基 (C_2H_5CO-)、ブチリル基 (C_3H_7CO-) (n-, iso-)、パレリル基 (C_4H_9CO-) (n-, iso-, sec-, tert-) が好ましく、特に n-プロピオニル基が好ましい。

これらのアシル基のアシル化剤としては、酸無水物や酸クロライドである場合は反応溶媒としての有機溶媒は、有機酸、例えば酢酸やメチレンクロライド等が使用される。触媒としては、硫酸のようなプロトン性触媒が好ましく用いられる。アシル化剤が酸クロライド (例えば CH_3CH_2COCl) の場合には塩基性化合物が用いられる。工業的な最も一般的な方法は、セルロースをアセチル基及び他のアシル基に対応する脂肪酸 (酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸) 又はそれらの酸無水物 (無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸) を含む混合有機酸成分でアシル化してセルロースアシレートを合成する。具体的な製造方法については、例えば、特開平 10-45804 号公報に記載されている方法により合成出来る。

本発明のセルロースアシレートの重合度 (粘度平均) は 200 ~ 700 が好ましく、より好ましく 250 ~ 550、さらに好ましくは 250 ~ 350 である。これにより機械的強度を満足することができる。なお、粘度平均重合度はオストワルド粘度計で測定することができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から下記式により求められる。

$$DP = [\eta] / K_m \quad (\text{式中 } DP \text{ は粘度平均重合度、} K_m \text{ は定数 } 6 \times 10^{-4})$$

本発明では、このような組成のセルロースアシレートを実質的に非塩素系溶剤から構成される主溶剤とアルコールとの混合溶剤に溶解した溶液 (ドープ) を作り、これを流延して製膜する。

ここで、実質的に非塩素系溶剤とは、構造式中に塩素原子を 1 つ以上含む溶剤の含率が 0 vol % 以上 40 vol % 以下、より好ましくは 0 vol % 以上 15 vol % 以下、さらに好ましくは 0 vol % である。構造式中に塩素原子を 1 つ以上含む溶剤として、炭素原子数が 1 ~ 7 のハロゲン化炭化水素が挙げられ、具体的にはジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン等が挙げられる。

溶剤の 60 vol % 以上 100 vol % 以下、より好ましくは 85 vol % 以上 100 vol % 以下、さらに好ましくは 100 vol % を占める主溶剤である非塩素系溶剤は、炭素原子数 3 以上 12 以下の溶剤からなり、かつ分子中にエーテル基、カルボニル基 (ケトン)、エステル基を少なくとも 1 つ以上有する溶剤の少なくとも 1 種類をもちいるのが好ましい。これらのエーテル、ケトンおよびエステルは、直鎖構造、分枝構造をでも、環状

構造でもよい。エーテル、ケトンおよびエステル官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も用いることができる。

次に、溶剤の溶解度パラメータについて記載する。溶解度パラメータは、液体のモル蒸発熱を ΔH 、モル体積を V とするとき $(\Delta H/V)^{1/2}$ で定義される量であり、溶解度は両者の溶解度パラメータの差が小さいほど大きくなる。

溶解度パラメータについて記載された書籍は多数あるが、例えば J. Brandrup, E. H. らの Polymer Handbook (fourth edition), VI I / 671 ~ VI I / 714 に詳細に記載されている。

本発明における溶剤として、炭素原子数が 3 ~ 12 のエーテル類の例には、ジブチルエーテル（溶解度パラメータ 16.0）、ジメトキシメタン（24.0）、ジメトキシエタン（23.3）、1,4-ジオキサン（19.6）、1,3-ジオキソラン（19.8）、テトラヒドロフラン（19.4）、アニソール（19.4）およびフェネトール（18.9）が挙げられる。

10

炭素原子数が 3 ~ 12 のケトン類の例には、アセトン（20.3）、メチルエチルケトン（19.0）、ジエチルケトン（18.2）、ジイソブチルケトン（18.0）、シクロペンタノン（20.9）、シクロヘキサノン（20.3）およびメチルシクロヘキサノン（20.1）が挙げられる。主溶剤の 3 ~ 30 質量%は、炭素原子数 4 ~ 12 のケトン類、例えばメチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンであることが好ましい。

炭素原子数が 3 ~ 12 のエステル類の例には、蟻酸エチル（19.2）、蟻酸プロピル（18.4）、蟻酸 *n*-ペンチル（18.1）、酢酸メチル（19.6）、酢酸エチル（18.2）および酢酸 *n*-ペンチル（17.6）が挙げられる。

20

2種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシ酢酸エチル（20.2）、2-メトキシエタノール（23.3）および2-ブトキシエタノール（19.4）、1,2-ジアセトキシアセトン（21.2）、アセチルアセトン（21.6）が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても良く、混合して用いても良い。

本発明の溶媒としては、アルコールを併用する。アルコールは炭素数 1 以上 8 以下のモノアルコール、あるいはジアルコールが好ましく、より好ましくはメタノール（29.7）、エタノール（26.0）、1-プロパノール（24.3）、2-プロパノール（23.3）、1-ブタノール（23.3）、2-ブタノール（22.6）、tert-ブタノール（21.7）、1-ペンタノール（21.4）、2-メチル-2-ブタノール（21.1）、シクロヘキサノール（23.3）が挙げられる。これらは単独で添加しても、あるいは2種以上混合して添加しても良い。これらのアルコールは全溶媒中 2 vol % 以上 40 vol % 以下、より好ましくは 3 vol % 以上 30 vol % 以下、さらに好ましくは 5 vol % 以上 20 vol % 以下である。

30

本発明における溶剤としては、溶解度パラメータの観点とは別に、酸素質量分率の観点からも選択することができる。溶剤の酸素分率は、溶剤の分子量中にしめる酸素の分子量を表したものであり、溶剤中に含まれる酸素の割合を表したものである。

セルロースアシレートは、水酸基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基等を有するポリマーであり、その溶解性は溶剤の酸素含率が大きく影響することが本発明者らの鋭意検討により明らかとなった。すなわち、溶剤の酸素質量分率が 0.1 ~ 0.6 の範囲にある場合に、ポリマーと溶剤との親和性が高く溶解性に優れることがわかった。

40

本発明における溶剤の酸素質量分率の値を以下に示す、ジブチルエーテル（酸素分率 0.12）、ジメトキシメタン（0.42）、ジメトキシエタン（0.36）、1,4-ジオキサン（0.36）、1,3,5-トリオキサン（0.53）、1,3-ジオキソラン（0.36）、テトラヒドロフラン（0.22）、アニソール（0.15）、フェネトール（0.13）、アセトン（0.28）、メチルエチルケトン（0.22）、ジエチルケトン（0.18）、ジイソブチルケトン（0.11）、シクロペンタノン（0.19）、シクロヘキサノン（0.16）、メチルシクロヘキサノン（0.14）、蟻酸エチル（0.53）、蟻酸プロピル（0.36）、蟻酸 *n*-ペンチル（0.27）、酢酸メチル（0.50）

50

43)、酢酸エチル(0.36)、プロピオン酸エチル(0.31)、2-エトキシ酢酸エチル(0.40)、2-メトキシエタノール(0.42)、2-ブトキシエタノール(0.27)、アセチルアセトン(0.32)、メタノール(0.50)、エタノール(0.35)、1-プロパノール(0.27)、2-プロパノール(0.27)、1-ブタノール(0.22)、2-ブタノール(0.22)、tert-ブタノール(0.22)、1-ペンタノール(0.17)、2-メチル-2-ブタノール(0.17)、シクロヘキサノール(0.19)。

また、本発明の主溶剤の5質量%以上を環状構造を有する溶剤を用いることが好ましい。これらの溶剤は製膜後の乾燥の観点から炭素数3乃至12のものが好ましいが、特に限定されるものではない。例えば、エーテル類としてプロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、フランを挙げることができる。

10

ケトン類の例には、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、1, 4-シクロヘキサンジオン、イソホロン、カンファーが挙げられる。エステル類の例には、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネートなどのほか、酢酸シクロヘキシルを挙げることができる。

その他の溶剤としては、例えば2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、ピペリジン、ε-カプロラクタム、テトラヒドロチオフェン、1, 3-プロパンスルホン等を挙げることができる。また、2種類以上の環構造を有する有機溶媒を用いることもできる。

20

本発明で好ましいこれらの溶媒の組み合わせは、以下のものを挙げることができる。

セルロースアシレート/酢酸メチル/シクロヘキサノン/メタノール/エタノール(=X/(70-X)/20/5/5、質量部)

セルロースアシレート/酢酸メチル/メチルエチルケトン/アセトン/メタノール/エタノール(=X/(50-X)/20/20/5/5、質量部)

セルロースアシレート/アセトン/アセト酢酸メチル/エタノール(=X/(75-X)/20/5、質量部)

セルロースアシレート/酢酸メチル/1, 3-ジオキソラン/メタノール/エタノール(=X/(70-X)/20/5/5、質量部)

セルロースアシレート/酢酸メチル/ジオキサン/アセトン/メタノール/1-ブタノール(=X/(60-X)/20/12/5/3、質量部)

30

セルロースアシレート/アセトン/シクロペンタノン/メタノール/エタノール(=X/(60-X)/30/5/5、質量部)

セルロースアシレート/1, 3-ジオキソラン/シクロヘキサノン/メチルエチルケトン/メタノール/エタノール(=X/(55-X)/20/10/5/5/5、質量部)

ここでXはセルロースアシレートの質量部を表わし、好ましくは10~25であり、特に好ましくは15~23である。

本発明の溶剤には炭素原子数が2以上10以下のフルオロアルコールを全溶媒量の10質量%以下含有させても良い。具体的には2-フルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノールが挙げられる。

また、炭素原子数が5以上10以下の芳香族あるいは脂肪族の炭化水素を0vol%以上10vol%以下添加しても良い。例えばシクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンが挙げられる。

40

これらの溶剤にセルロースアシレートを溶解する時、容器内に窒素ガスなどの不活性ガスを充填させてもよい。セルロースアシレート溶液の製膜直前の粘度は、製膜の際、流延可能な範囲であればよく、通常10ps・s~2000ps・sの範囲に調製されることが好ましく、特に30ps・s~400ps・sが好ましい。

この溶解は、通常定法に従い室温下でタンク中の溶剤を攪拌しながら上記セルロースアシレートを添加することで行なわれる。溶解時間をさらに短縮したい場合には、下記冷却溶解法、高温溶解法のいずれか、あるいは両方を用いることも好ましい。

冷却溶解法は、まず室温近辺の温度(-10~55℃)で有機溶媒中にセルロースアシレ

50

ートを攪拌しながら徐々に添加し、セルロースアシレートを膨潤させる。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒（例えばアルコールなどのゲル化溶媒など）を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。

より具体的には、 $-10 \sim 55^{\circ}\text{C}$ で酢酸メチルと炭素数4～12のケトン溶媒との混合溶媒中に、セルローストリアセテートを攪拌しながら徐々に添加してもよいし、場合により酢酸メチルのみで予め膨潤させその後に炭素数4～12のケトン溶媒を加えて混合し均一の膨潤液としてもよく、更にはアセト酢酸メチルあるいはアセト酢酸エチルとセルロースアセテートを混合ししかる後に酢酸メチルを加えても良い。セルローストリアセテートは酢酸メチル中のみで不十分に膨潤しているような状態であるのに対し、本発明の炭素数4～12のケトン溶媒が併用されると、セルローストリアセテートが十分に膨潤しているのみではなく半溶解状態の状態にまで至っていることが認められた。

セルロースアシレートの量は、この混合物中に10～40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10～30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

次に、混合物は $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-80 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50 \sim -30^{\circ}\text{C}$ に冷却される。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ -75°C ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30 \sim -20^{\circ}\text{C}$ ）中で実施できる。冷却速度は、速いほど好ましく、 $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上が好ましい。また冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。

冷却後 $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

また、耐圧性容器を用い冷却時に加圧し、加温時に減圧すると溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、ることが望ましい。

これらの冷却、加温の操作が1回でも良く、2回以上くりかえしても良い。

高温溶解法は、まず前記の冷却溶解法と同様にセルロースアシレートを膨潤させる。セルロースアシレートの溶解濃度は5質量%～30質量%が好ましく、より好ましくは15質量%～30質量%、さらにこのましくは17質量%～25質量%である。

次にセルロースアシレートと溶媒混合液は、耐圧容器内で $0.2 \text{ MPa} \sim 30 \text{ MPa}$ の加圧下で $70 \sim 240^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ に加熱される。

この後、使用した溶媒の最も低い沸点以下に冷却する。その場合、 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却は室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いてもよい。

これらの加熱、冷却の層座は1回でも良く、2回以上繰り返しても良い。

本発明のセルロースアシレート溶液（ドープ）には、添加剤を加えることができる。好ましい添加剤として可塑剤が挙げられ具体的には、リン酸エステルまたはカルボン酸エステル、グリコール酸エステルが用いられる。

リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートが含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、 $\text{O}-\text{アセチル}$ クエン酸トリエチル（OACTE）および $\text{O}-\text{アセチル}$ クエン酸トリブチル（OACTB）、クエン酸アセチルトリエ

チル、クエン酸アセチルトリブチル、が含まれる。

カルボン酸エステル例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

グリコール酸エステル例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどがある。

これらの中でもトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。特にトリフェニルホスフェート、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレートが好ましい。

10

これらの可塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して5～30質量%以下、特に8～16質量%以下が好ましい。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

光学的異方性を小さくする可塑剤として、(ジ)ペンタエリスリトールエステル類(特開平11-124445号公報記載)、グリセロールエステル類(特開平11-246704号公報記載)、ジグリセロールエステル類(特開2000-63560号公報記載)、クエン酸エステル類(特開平11-92574号公報記載)、置換フェニルリン酸エステル類(特開平11-90946号公報記載)が好ましく用いられる。

20

離型剤としては、クエン酸、シュウ酸、酒石酸、アスパラギン酸、クロロ酢酸、4-メチルフタル酸、 $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2O-P(=O)-(OK)_2$ 、 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ 、 $\{C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_5\}_2-P(=O)-OH$ などを好ましく用いる。

本発明においては、劣化防止剤(例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン)や紫外線防止剤を添加してもよい。これらは、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号、同6-118233号、同6-148430号、同7-11056号、同8-29619号、同8-239509号、同7-11056号の各公報に記載がある。

30

好ましい劣化防止剤例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を挙げることができる。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液(ドープ)の0.01～1質量%であることが好ましく、0.01～0.2質量%であることがさらに好ましい。

好ましい紫外線防止剤としてヒンダードフェノール系の化合物が好ましい。ヒンダードフェノール系化合物には、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートが含まれる。2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

40

50

ト]が最も好ましい。また、ヒドラジン系金属不活性剤(例、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン)や燐系加工安定剤(例、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト)を併用してもよい。紫外線防止剤の添加量は、セルロースアシレートに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

ライトパイピング防止用の着色剤化合物を添加してもよい。着色剤の含有量は、セルロースアシレートに対する質量割合で10~1000ppmが好ましく、50~500ppmが更に好ましい。

無機微粒子(例、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ)、熱安定剤として機能するアルカリ土類金属(例、カルシウム、マグネシウム)の塩、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤を添加するのも好ましい。

このようにセルロースアシレートを溶剤に溶解するが、本発明は下記要件を満足するように溶解することが好ましい。

(1) 慣性自乗半径を40nm以上200nm以下、より好ましくは45nm以上170nm以下、さらに好ましくは50nm以上150nm以下になるように溶解する。従来の溶解法はセルロースアシレート等のポリマー分子を完全に溶解させていた。これに対し本発明の特徴は溶液中でセルロースアシレート分子を会合させ慣性自乗半径を大きくしている点にある。即ち故意に会合体を形成させることで微小な核を形成させ、濾過目詰まりや尾引きの原因となる大きな会合体(ノロ)の発生を抑制している。一方、従来法で溶解し会合を形成していないセルロースアシレートの慣性自乗半径は10~20nmである。

(2) 第2ビリアル係数が -2×10^{-4} 以上 4×10^{-4} 以下、より好ましくは -1.5×10^{-4} 以上 3×10^{-4} 以下、さらに好ましくは -1.0×10^{-4} 以上 2.5×10^{-4} 以下となるように溶解する。第2ビリアル係数とはポリマー分子と溶剤の親和性を示す指数であり、正方向で絶対値が大きいものほど親和性が大きいことを示し、負方向に絶対値が大きいものほど親和性が小さいことを示している。通常完全に溶解させようとすると第2ビリアル係数は 8×10^{-4} 以上となるが、このような状態ではポリマー分子は分子鎖を広げているため粘度が大きくなりやすく、このためノロに起因する尾引き故障が発生してもレベリングし難く消えにくい。一方、本発明の第2ビリアル係数の範囲では分子鎖はコンパクトに折り畳まれており、粘度上昇し難い。この結果尾引き故障は解消し易い。

(3) 光散乱法により求めた、溶液中のセルロースアシレートの質量平均分子量が30万以上400万以下、より好ましくは40万以上200万以下、さらに好ましくは50万以上120万以下となるように溶解する。光散乱法で分子量を求めた場合、外部からの応力を加えずに測定されるため、より会合状態を反映した測定値となる。(これに対しGPC(gel permeation chromatography)法のようにカラム内で剪断応力を加えて測定すると、会合状態を破壊しながら測定するため、単一分子の分子量が求まる。)本発明で用いる溶液中のセルロースアシレートの分子量をGPC法により測定した場合、5万~18万である。光散乱法により求めた質量平均分子量がGPC法により測定した質量平均分子量より大きいことは、会合体を形成していることを意味する。このような会合体の形成は、成膜時の溶液流延製膜装置の支持体からの剥取り性を改良することができる。溶液流延製膜方法によりセルロースアシレートフィルムを製膜する場合、セルロースアシレート溶液を支持体(バンドあるいはドラム)に流延した後に溶媒を揮発させて支持体から剥取り、さらに乾燥させて製膜する。会合体を形成していないセルロースアシレート溶液は、セルロースアシレート分子が分子溶解して溶媒和されている。従って会合体を形成していないセルロースアシレート溶液を流延すると、支持体上での乾燥時に溶媒の揮発が遅れ、剥取りまでに時間を要する。従って流延製膜速度を上げることができない。一方、会合体を形成しているセルロースアシレート溶液を用いると、溶液が溶媒和されていないために乾燥効率が良く、製膜速度を上げることができる。

(4) 溶解熱が100J/g以上900J/g以下、より好ましくは200J/g以上800J/g以下より好ましくは300J/g以上700J/g以下となるように溶解する

。通常の方法で分子レベルで溶解された場合は20～30 J/gとなる。一方本発明では上記(1)に記載のように会合体を形成し、その際発熱する。従って溶解熱をこの範囲にすることで、ノロの発生を抑えることができる。

(5) 還元粘度が0.1以上0.3以下、より好ましくは0.12以上0.27以下、さらに好ましくは0.14以上0.24以下になるように溶解する。通常分子レベルで良く溶解されたセルロースアシレート溶液の粘度は0.5以上となるが、本発明では上記(2)のようにコンパクトに折り畳まれており、上記還元粘度となる。この結果尾引き故障の低減に有効である。

このような特性を持つセルロースアシレート溶液は以下の方法で達成できる。

即ち本発明では会合阻害因子が水と鉄分子であることを見いだした点がポイントである。

(1) セルロースアシレート中の鉄分を0 ppm以上50 ppm以下、より好ましくは0 ppm以上30 ppm以下、さらに好ましくは0 ppm以上20 ppm以下にする。このようなセルロースアシレートは、セルロースをアシレート化する最終工程で、アセトン/水(0.2:0.8～0.8:0.2)混合溶剤を用いて、30℃以上70℃以下、より好ましくは35℃以上65℃以下、さらに好ましくは40℃以上60℃以下で、30分以上3時間以下、より好ましくは40分以上2.5時間以下、さらに好ましくは50分以上2時間以下、十分攪拌することで達成できる。即ち、アセトンでセルロースアシレートを膨潤させることで、内部まで鉄分を完全に洗浄することができる。この洗浄は1回以上5回以下、より好ましくは2回以上5回以下、さらに好ましくは2回以上4回以下実施するのが好ましい。この後濾過、乾燥して溶解に供する。

(2) 溶解前のセルロースアシレートの含水量を0%以上0.5%以下、より好ましくは0%以上0.3%以下、さらに好ましくは0%以上0.2%以下とする。これには、セルロースアシレートフィルムを溶解前に80℃以上200℃以下、より好ましくは100℃以上180℃以下、さらに好ましくは110℃以上160℃以下で、10分以上10時間以下、より好ましくは20分以上8時間以下、さらに好ましくは30分以上5時間以下乾燥することで達成される。この乾燥は大気中で行ってもよく、真空下で行っても良いが、後者がより効率的である。

(3) 溶解を乾燥空気中あるいは不活性気体中に行なう。これにより溶解中に溶剤中に混入する水蒸気を減少させ、溶液中の水分濃度を小さくすることができる。

調製したドープを流延、乾燥して製膜するが、乾燥工程での負荷をなるべく小さくするため予め濃厚化することも好ましい。

濃厚化の方法は特に限定されないが、例えば下記の方法が挙げられる。

(1) 低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶剤を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法(例えば、特開平4-259511号公報記載)

(2) 加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶剤をフラッシュ蒸発させるとともに、溶剤蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法(例えば、米国特許2541012号、同2858229号、同4414341号、同4504355号の各明細書に記載の方法)

本発明のセルロースアシレートの製膜は、従来セルロースアシレートフィルム製造に供する溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。

溶解機(釜)から調製された固形分量が10～40%のドープをタンクで一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡したり、適当な濾材(例、金網、ネル)を用いて、異物(例、未溶解物、ゴミ、不純物)を濾過除去しておく。貯蔵タンクからドープを、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギャポンプを通して流延部に送液する。

流延方法は以下の方法として、(1)ドープを加圧ダイから支持体上に均一に押し出す方法、(2)一旦支持体上に流延されたドープをブレードで膜厚を調節するドクターブレードによる方法、あるいは(3)或いは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法があるが、(1)の加圧ダイによる方法が好ましい。加圧ダイにはコートハンガータイプやTダイタイプがあるがいずれも好ましく用いることができ、支持体の上方

設置される。

加圧ダイを2基以上設置しセルロースアシレート溶液を2層以上共流延してもよい。具体的には以下の方法が挙げられる。

(1) 支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させる(例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号に記載の方法が適用できる)。

(2) 2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延する(例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号に記載の方法が適用できる)

(3) 高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出す流延方法(特開昭56-162617号に記載の方法が適用できる)。

(4) 2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なう(特公昭44-20235号に記載の方法が適用できる)。

これらの共流延されるセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数の機能層(例、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層)を同時に流延することも実施しうる。

このようにして押し出されたドープは支持体(エンドレスに走行しているバンドやドラム)の上に均一に流延する。支持体表面は鏡面状態に仕上げておくことが好ましく、クロムメッキによって鏡面仕上げされたドラムや、表面研磨によって鏡面仕上げされたステンレスバンドが好ましい。これらの支持体の表面温度は10℃以下が好ましい。

支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜(ウェブとも呼ぶ)を支持体から剥離する。この間に、ドープから溶剤を揮発させ、目的とする残留溶媒にすることがポイントである。つまり、ドープ膜の厚み方向でのベルト表面付近での溶媒濃度が高すぎる場合には、剥離した時、ベルトにドープが残ってしまい、次の流延に支障をきたす。更に剥離する力に耐えるだけのウェブ強度が必要である。剥離時点での残留溶媒量は、ベルトやドラム上での乾燥方法によっても異なり、ドープ表面から風を当てて乾燥する方法よりは、ベルト或いはドラム裏面から伝熱する方法が効果的に残留溶媒量を低減することが出来るのである。

ドープの乾燥は、一般的には支持体(ドラム或いはベルト)の表面側、つまり支持体上にあるドープの表面から熱風を当てる方法、ドラム或いはベルトの裏面から熱風を当てる方法、温度コントロールした液体をベルトやドラムのドープ流延面の反対側の裏面から接触させて、伝熱によりドラム或いはベルトを加熱し表面温度をコントロールする液体伝熱方法などがあるが、裏面液体伝熱方式が好ましい。流延される前の支持体の表面温度はドープに用いられている溶媒の沸点以下であれば何度でもよい。しかし乾燥を促進するためには、また支持体上での流動性を失わせるためには、使用される溶媒の内の最も沸点の低い溶媒の沸点より1~10℃低い温度に設定することが好ましい。好ましい乾燥温度は40~250℃、特に70~180℃が好ましい。さらに残留溶媒を除去するために、50~160℃で乾燥され、その場合逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることが好ましく用いられている。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。使用する溶媒によって乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて適宜選べばよい。最終仕上がりフィルムの残留溶媒量は2質量%以下、更に0.4質量%以下であることが、寸度安定性が良好なフィルムを得る上で好ましい。

支持体から剥取ったウェブの乾燥工程ではフィルムは巾方向に収縮しようとし、高温度で乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この点から、例えば、特開昭6

10

20

30

40

50

2-46625号公報に示されているような乾燥全工程或いは一部の工程を幅方向にクリップでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式）が好ましい。

本発明では、乾燥したウェブ（フィルム）を積極的に幅方向に延伸することも好ましい。例えば、特開昭62-115035号、特開平4-152125号、同4-284211号、同4-298310号、同11-48271号などに記載されている方法を利用できる。これにより、セルロースアシレートフィルムの面内レターデーション値を制御できる。即ちフィルムを延伸することでレターデーション値を上げることができる。

フィルムの延伸は、常温または加熱条件下で実施する。加熱温度は、フィルムのガラス転移温度以下であることが好ましい。フィルムの延伸は、一軸延伸でもよく2軸延伸でもよい。フィルムは、乾燥中の処理で延伸することができ、特に溶媒が残存する場合は有効である。例えば、フィルムの搬送ローラーの速度を調節して、フィルムの剥ぎ取り速度よりもフィルムの巻き取り速度の方を速くするとフィルムは延伸される。フィルムの巾をテンターで保持しながら搬送して、テンターの巾を徐々に広げることによってもフィルムを延伸できる。フィルムの乾燥後に、延伸機を用いて1軸延伸することもできる。

好ましいフィルムの延伸倍率（元の長さに対する延伸による増加分の比率）は、10～30%である。

これら流延から後乾燥までの工程は、空気雰囲気下でもよいし窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下でもよい。

セルロースアシレートフィルムの製造に係わる巻き取り機は一般的に使用されているものでよく、巻き取り方法（例、定テンション法、定トルク法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法）で巻き取ることができる。

出来上がり（乾燥後）のセルロースアシレートフィルムの厚さは、使用目的によって異なるが、通常5から500 μm の範囲であり、更に40～250 μm の範囲が好ましく、特に30～150 μm の範囲が最も好ましい。フィルム厚さの調製は、所望の厚さになるように、ドープ中に含まれる固形分濃度、ダイの口金のスリット間隙、ダイからの押し出し圧力、支持体速度を調節すればよい。

これらの製膜法以外にも従来知られているセルロースアシレート溶液を流延製膜する種々の方法（例えば、特開昭61-94724号、同61-148013号、特開平4-85011号、同4-286611号、同5-185443号、同5-185445号、同6-278149号、同8-207210号の各公報に記載の方法）を好ましく用いることが出来、用いる溶剤の沸点の違いを考慮して各条件を設定することによりそれぞれの公報に記載の内容と同様の効果が得られる。

セルロースアシレートフィルムは製膜後、塗布により、下引層、帯電防止層、ハレーション防止層や保護層を設けても良い。

このようにして得られた本発明のセルロースアシレートフィルムは以下の用途に利用できる。

（1）液晶表示装置の光学補償シート

本発明のセルロースアシレートフィルムは、液晶表示装置の光学補償シートとして用いると特に効果がある。本発明のセルロースアシレートフィルムには、フィルムそのものを光学補償シートとして用いることができる。なお、フィルムそのものを光学補償シートとして用いる場合は、偏光素子（後述）の透過軸と、セルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートの遅相軸とを実質的に平行または垂直になるように配置することが好ましい。このような偏光素子と光学補償シートとの配置については、特開平10-48420号公報に記載がある。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成を有している。

液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは（透明電極層の接着に用いる）アンダーコート層を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられ

る。液晶セルの基板は、一般に $80 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さを有する。

光学補償シートは、液晶画面の着色を取り除くための複屈折率フィルムである。本発明のセルロースアシレートフィルムそのものを、光学補償シートとして用いることができる。また、液晶表示装置の視野角を改良するため、本発明のセルロースアシレートフィルムと、それとは（正／負の関係が）逆の複屈折を示すフィルムを重ねて光学補償シートとして用いてもよい。光学補償シートの厚さの範囲は、前述した本発明のフィルムの好ましい厚さと同じである。

偏光素子の偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。いずれの偏光膜も、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光板の保護膜は、 $25 \sim 350 \mu\text{m}$ の厚さを有することが好ましく、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の厚さを有することがさらに好ましい。液晶表示装置には、表面処理膜を設けてもよい。表面処理膜の機能には、ハードコート、防曇処理、防眩処理および反射防止処理が含まれる。

前述したように、支持体の上に液晶（特にディスコティック液晶性分子）を含む光学的異方性層を設けた光学補償シートも提案されている（特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報記載）。本発明のセルロースアシレートフィルムは、そのような光学補償シートの支持体としても用いることができる。

（2）ディスコティック液晶性分子を含む光学的異方性層

光学的異方性層は、負の一軸性を有し傾斜配向したディスコティック液晶性分子を含む層であることが好ましい。ディスコティック液晶性分子の円盤面と支持体面とのなす角は、光学的異方性層の深さ方向において変化している（ハイブリッド配向している）ことが好ましい。ディスコティック液晶性分子の光軸は、円盤面の法線方向に存在する。ディスコティック液晶性分子は、光軸方向の屈折率よりも円盤面方向の屈折率が大きな複屈折性を有する。ディスコティック液晶性分子は、支持体表面に対して実質的に水平に配向させてもよい。

（3）VA型液晶表示装置

本発明のセルロースアシレートフィルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質は、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。VA型液晶表示装置に光学補償シートを二枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、 $-5 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$ の範囲内にすることが好ましい。従って、二枚の光学補償シートのそれぞれの面内レターデーションの絶対値は、 $0 \sim 5$ とすることが好ましい。VA型液晶表示装置に光学補償シートを一枚使用する場合は、光学補償シートの面内レターデーションを、 $-10 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ の範囲内にすることが好ましい。

（4）OCB型液晶表示装置およびHAN型液晶表示装置

本発明のセルロースアシレートフィルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。

（5）その他の液晶表示装置

本発明のセルロースアシレートフィルムは、ASM (Axially Symmetric Aligned Microcell) モードの液晶セルを有するASM型液晶表示

装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、Kume 外の論文 (Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998)) に記載がある。本発明のセルロースアシレートフィルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くから良く知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、同6-148429号、同8-50206号、同9-26572号の各公報に記載がある。

10

[実施例におけるセルロースアシレート、溶液およびフィルムの評価方法]

各実施例において、セルロースアシレート、溶液およびフィルムの化学的性質および物理的性質は、以下のように測定および算出した。

(1) セルロースアシレートの酢化度 (%)

酸化度はケン化法により測定した。乾燥したセルロースアシレートを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒 (容量比 4 : 1) に溶解した後、所定量の 1N-水酸化ナトリウム水溶液を添加し、25℃で2時間ケン化した。フェノールフタレインを指示薬として添加し、1N-硫酸 (濃度ファクター : F) で過剰の水酸化ナトリウムを滴定した。また、上記と同様の方法により、ブランクテストを行った。そして、下記式に従って酢化度 (%) を算出した。

20

$$\text{酢化度 (\%)} = (6.005 \times (B - A) \times F) / W$$

式中、Aは試料の滴定に要した1N-硫酸量 (ml)、Bはブランクテストに要した1N-硫酸量 (ml)、Fは1N-硫酸のファクター、Wは試料質量を示す。

(2) セルロースアシレートの平均分子量および分子量分布

ゲル濾過カラムに、屈折率、光散乱を検出する検出器を接続した高速液体クロマトグラフィシステム (GPC-LALLS) を用い測定した。測定条件は以下の通りである。

溶剤 : メチレンクロリド

カラム : GMH×1 (東ソー (株) 製)

試料濃度 : 0.1 W/v %

流量 : 1 ml/min

試料注入量 : 300 μl

標準試料 : ポリメタクリル酸メチル (Mw = 188200)

温度 : 23℃

30

(3) セルロースアシレートの粘度平均重合度 (DP)

絶乾したセルロースアシレート約0.2gを精秤し、メチレンクロリド : エタノール = 9 : 1 (質量比) の混合溶剤 100 ml に溶解した。これをオストワルド粘度計にて25℃で落下秒数を測定し、重合度を以下の式により求めた。

$$\eta_{rel} = T / T_0 \quad T : \text{測定試料の落下秒数}$$

$$[\eta] = (1n \eta_{rel}) / C \quad T_0 : \text{溶剤単独の落下秒数}$$

$$DP = [\eta] / K_m \quad C : \text{濃度 (g/l)}$$

$$K_m : 6 \times 10^{-4}$$

40

(4) 溶液の安定性

得られた溶液またはスラリーの状態を常温 (23℃) で静置保存したまま観察し、以下のA、B、C、Dの4段階に評価した。

A : 20日間経時でも透明性と液均一性を示す。

B : 10日間経時まで透明性と液均一性を保持しているが、20日で少し白濁が見られる。

C : 液作製終了時では透明性と均一な液であるが、一日経時するとゲル化し不均一な液となる。

D : 液は膨潤・溶解が見られず不透明性で不均一な溶液状態である。

50

(5) フィルム面状

フィルムを目視で観察し、その面状を以下の如く評価した。

A: 20日間経時でも透明性と液均一性を示す。

B: 10日間経時まで透明性と液均一性を保持しているが、20日で少し白濁が見られる。

C: 液作製終了時では透明性と均一な液であるが、一日経時するとゲル化し不均一な液となる。

D: 液は膨潤・溶解が見られず不透明性で不均一な溶液状態である。

(6) フィルムの引裂試験

50mm×64mmに切りだした試料を、ISO6383/2-1983の規格に従い、引裂に要した引裂荷重を求めた。

(7) フィルムの耐折試験

120mmに切りだした試料をISO8776/2-1988の規格に従い、折り曲げよって切断するまでの往復回数を求めた。

(8) フィルムの耐湿熱性

試料1gを折り畳んで15ml容量のガラス瓶に入れ、温度90℃、相対湿度100%条件下で調湿した後、密閉した。これを90℃で経時して10日後に取り出した。フィルムの状態を目視で確認し、以下の判定をした。

A: 特に異常が認められない

B: かすかな分解臭が認められる

C: かなりな分解臭が認められる

D: 分解臭と分解による形状の変化が認められる

(9) フィルムのレターデーション (Re) 値

フィルムの面内のレターデーション (Re) について記すと、その測定法はエリプソメーター (偏光解析計 AEP-100: 島津製作所 (株) 製) を用いて、波長632.8nmにおける面内の縦横の屈折率差にフィルム膜厚さを乗じたものであり、下記の式で求められる。

$$Re = (n_x - n_y) \times d$$

n_x : 横方向の屈折率、 n_y : 縦方向の屈折率

小さいほど、面内方向の光学異方性がないことを示すが0~300nmの範囲で用途に応じて用いられる。

又、フィルムの厚さ方向のレターデーション (Rth) も重要であり、波長632.8nmにおける厚さ方向の複屈折にフィルム膜厚さを乗じたものであり、下記の式で求められる。

$$Rth = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

n_x : 横方向の屈折率、 n_y : 縦方向の屈折率、 n_z : 厚さ方向の屈折率

小さいほど、厚さ方向の光学異方性がないことを示すが、その使用用途によって好ましい範囲は定まる。一般には、本発明のセルロースエステルフィルムのRthは100μm当たり、0nm~600nmであり、さらには0nm~400nmで用いられる。

(10) フィルムのヘイズ

ヘイズ計 (1001DP型、日本電色工業 (株) 製) を用いて測定した。

[実施例1]

(1-1) セルロースアシレート溶液の作製

下記の3種の溶解方法にてセルロースアシレート溶液を作製した。各実施例および比較例の詳細な溶剤組成については表1に記載した。なお、シリカ粒子 (粒径: 20nm) をセルロースアシレートの0.5質量%、トリフェニルホスフェート/ビフェニルホスフェート混合物 (混合比=1/2) をセルロースアシレートの10質量%、そして、2,4-ビス-(n -オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジンをセルロースアシレートの1.0質量%添加した。

(1-1a) 常温溶解 (表1に「常温」と記載)

10

20

30

40

50

溶媒中に、よく攪拌しつつ表1記載のセルロースアシレート徐徐に添加し、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物を還流冷却機を有する混合タンク中で50℃において攪拌しながら溶解した。

(1-1b) 冷却溶解(表1に「冷却」と記載)

溶媒中に、よく攪拌しつつ表1記載のセルロースアシレートを徐徐に添加し、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物をゆっくり攪拌しながら、-8℃/分で-30℃まで冷却、その後表1記載の温度まで冷却し6時間経過した後、+8℃/分で昇温し内容物のゾル化がある程度進んだ段階で、内容物の攪拌を開始した。50℃まで加温しドープを得た。

(1-1c) 高圧高温溶解(表1に「高温」と記載)

溶媒中に、よく攪拌しつつ表1記載のセルロースアシレートを徐徐に添加し、室温(25℃)にて3時間放置し膨潤させた。得られた膨潤混合物を、二重構造のステンレス製密閉容器に入れた。容器の外側のジャケットに高圧水蒸気を通すことで+8℃/分で加温し1Mpa下、表1記載の温度で5分間保持した。この後外側のジャケットに50℃の水を通して-8℃/分で50℃まで冷却し、ドープを得た。

(1-2) セルロースアシレート溶液の濾過

次に得られたドープを50℃にて、絶対濾過精度0.01mmの濾紙(東洋濾紙(株)製、#63)で濾過し、さらに絶対濾過精度0.0025mmの濾紙(ポール社製、FHO25)にて濾過した。

(1-3) セルロースアシレートフィルムの作製

(1-2)で作製したセルロースアシレート溶液を、ガラス板上に乾燥膜厚が100μmになるように流延した。乾燥は70℃で3分、130℃で5分した後、ガラス板からフィルムを剥ぎ取り、そして160℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアシレートフィルムを得た。

10

20

表1 ドープの調製

	セルロースアシレート				溶解法 下段は溶 解温度(℃)	溶剤			濃度 セルロースアシレート質 量% / 溶液全 量の質量%
	アシル基 置換度 A	C3-5のアシル基 置換度 B	DP			非塩素系溶剤 上段:組成 ¹⁾ 下段:比本 (wt%)	塩素系溶剤 上段:組成 ¹⁾ 下段:比本 (wt%)	アルコール 上段:組成 ¹⁾ 下段:比本 (wt%)	
本発明-1	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/CH 80/15	添加せず	MOL 5	20
本発明-2	2.3	Pr	0.3	680	常温 25	MA/DX 60/30	添加せず	MOL/POL 5/5	18
本発明-3	2.4	n-Bu	0.1	450	冷却 -20	AC/MA 75/20	添加せず	MOL/EOL 5/5	20
本発明-4	2.7	-	0	300	高温 100	MA/DO 60/10	MC 20	MOL/BOL 5/5	19
本発明-5	2.6	-	0	250	高温 100	MA/AA 60/20	添加せず	EOL 10	23
本発明-6	2.6	-	0	300	冷却 -30	MA/MK/CP 50/10/20	添加せず	MOL/EOL 5/5	21
本発明-7	2.7	-	0	350	冷却 -40	MA/DX/BT 70/10/10	添加せず	MOL/EOL 5/5	18
本発明-8	2.3	-	0	350	常温 25	MA/MK 80/10	添加せず	MOL/EOL 5/5	18
本発明-9	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/CH 75/15	添加せず	MOL/EOL 5/5	20
本発明-10	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/CH 45/5	MC 40	MOL/EOL 5/5	20
本発明-11	3.0	-	0	300	高温 75	MA/CH 80/10	添加せず	MOL/EOL 5/5	18
比較例-1	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/AA 20/80	添加せず	添加せず	18
比較例-2	2.7	-	0	300	冷却 -70	MA/DOE 30/60	MC 10	添加せず	18
比較例-3	3.0	-	0	300	高温 75	MA 45	添加せず	MOL/OOL 5/50	20

1) アシル基: Pr=ブチル基、Bt=ベンジル基を示す。

1) 溶剤: MA=酢酸メチル、CH=シクロヘキサン、AC=アセトン、AA=アト酢酸メチル、DO=1,3-ジオキソラン、DX=1,4-ジオキソラン、

MK=メチルイソブチル、CP=シクロペンタン、MC=メチルシクロヘキサン、MOL=メタノール、EOL=エタノール、POL=1-プロパノール、BOL=n-ブタノール、OOL=n-オクタノール、DOE=ジメチルエーテルを示す。

(1-4) 結果

得られたセルロースアシレートの溶液およびフィルムを上述の項目に従って評価した。実施例に記載のセルロースアシレート溶液およびフィルムは、その溶液安定性、フィルムの機械物性、光学物性において特に問題は認められなかった。一方、比較例1、2はアルコール未添加のため溶液の安定性が不良であり、フィルムの面状もよくなかった。また、比較例3はアルコールの添加量が多いため、フィルムの耐湿熱性に劣るものであり、耐折試験結果も十分なものではなかった。

また、特開平06-134993記載の共流延法に従ってバンド側に本発明の実施例1、空気側に本発明の実施例2のドープを積層したが、同様に良好な結果が得られた。このようにして得たセルロースアシレートフィルムを、特開平10-48420実施例1に記載の液晶表示装置、特開平9-26572実施例1に記載のディスコティック液晶分子を含む光学的異方性層、ポリビニルアルコールを塗布した配向膜、特開2000-154261の図2~9に記載のVA型液晶表示装置、特開2000-154261の図10~15に記載のOCB型液晶表示装置に用いたところ良好な性能が得られた。

表2 製膜・評価

	溶液の安定性	フィルム面状	引き裂き荷重(kg)	耐折試験	耐湿熱性	レタ-ション値(μm) Re	ハイス*値(%)
本発明-1	A	A	22	120	A	5.2	0.1
本発明-2	A	A	23	110	A	3.6	0.1
本発明-3	A	A	20	120	A	4.4	0.1
本発明-4	A	A	25	120	A	4.3	0.1
本発明-5	A	A	22	120	A	4.2	0.1
本発明-6	A	A	24	120	A	5.0	0.1
本発明-7	A	A	23	120	A	5.1	0.1
本発明-8	A	A	26	120	A	4.7	0.1
本発明-9	A	A	27	110	A	3.2	0.1
本発明-10	A	A	24	120	A	6.4	0.1
本発明-11	A	A	22	100	A	5.5	0.1
比較例-1	C	C	8	50	C	3.2	1.2
比較例-2	C	C	20	100	A	6.4	5.7
比較例-3	B	B	10	60	B	2.8	0.5

〔実施例2〕

(1) セルロースアシレート溶液(ドープ)の作製

表3記載のセルロースアシレート(アセチル基の置換率Aと、炭素数3~5のアシル基(表3中には「C3~5のアシル基」と記載)の種類、置換率B、およびこれらの粘度平均重合度(DP))を、洗浄し鉄分の除去を行った。洗浄にはアセトン/水混合系で実施したが、この時の条件(全溶液中のアセトンの比率、洗浄回数)は表3に記載した。この後、表3記載の温度、時間で大気中で乾燥し、脱湿した。

鉄分の量はセルロースアシレートをジクロロメタンの0.1wt%になるように調液し、原子吸光法を用いて測定した。

DPは下記方法で測定した。

絶乾したセルローストリアセテート約0.2gを精秤し、メチレンクロリド:エタノール=9:1(質量比)の混合溶剤100mlに溶解した。これをオストワルド粘度計にて25℃で落下秒数を測定し、重合度を以下の式により求めた。

$$\eta_{rel} = T/T_0 \quad T: \text{測定試料の落下秒数}$$

$$[\eta] = (1/\eta_{rel})/C \quad T_0: \text{溶剤単独の落下秒数}$$

$$DP = [\eta]/K_m \quad C: \text{濃度 (g/l)}$$

$$K_m: 6 \times 10^{-4}$$

これらを表3記載のように、実施例1と同様に常温、冷却又は高温溶解法で溶解したが、本発明は全て乾燥窒素雰囲気下(相対湿度0%)で行った。なお、シリカ粒子(粒径:20nm)をセルロースアシレートの0.5質量%、トリフェニルホスフェート/ビフェニルホスフェート混合物(混合比=1/2)をセルロースアシレートの10質量%、そして、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジンセルロースアシレートの1.0質量%添加した。

表 3

セルロースアシレートDP 7%基(C3~5の7%基) 置換度A	セルロースアシレートDP 7%基(C3~5の7%基) 置換度B	洗浄 フェルト 含有率 %	回 転 数	鉄分 ppm	乾燥 上:温度 (°C) 下:時間 (hr)	含水 率 %	非塩素系 上段:組成 下段:比率 (wt%)	溶剤 塩素系 上段:組成 下段:比率 (wt%)	溶解 方式 (°C) は 溶解温 度(°C)	慣性 自乗 半径 (nm)	ドーブ溶液の性状 第2ビリアル 係数	還元 粘度 (J/g)	流動特性 延伸尾引 長さ (km)				
本発明12	-	0	300	50	3	10	120 1	0.10	MA/AA/ME 70/20/10	添加せず	冷却 -70	130	1.3×10^{-4}	450	0.15	1.3	55
本発明13	Pr	0.1	210	25	5	45	100 5	0.15	MA/ET/BT 85/10/ 5	添加せず	冷却 -95	150	0.2×10^{-4}	550	0.20	1.5	50
本発明14	Bt	0.5	540	75	1	45	85 0.3	0.48	AC/MA/ET 75/20/ 5	添加せず	冷却 -50	60	3.3×10^{-4}	180	0.28	2.4	29
本発明15	-	0	250	60	2	20	190 0.2	0.23	MA/ET/CH 80/ 5/ 15	添加せず	冷却 -70	80	0.1×10^{-4}	550	0.17	1.7	37
本発明16	-	0	330	35	1	35	90 2	0.40	MA/MK/ET 80/15/ 5	添加せず	高温 75	90	2.0×10^{-4}	280	0.23	2.1	38
本発明17	-	0	200	55	1	15	160 0.7	0.09	MA/DX/BT 70/20/10	添加せず	高温 125	100	-1.0×10^{-4}	350	0.14	1.4	45
本発明18	-	0	330	40	1	25	110 6	0.28	MA/ET 90/10	添加せず	高温 180	70	-0.5×10^{-4}	400	0.16	1.8	35
本発明19	-	0	300	65	4	7	140 3	0.07	MA/ET/CH 80/ 5/15	添加せず	高温 240	170	0.6×10^{-4}	700	0.15	1.3	52
本発明20	-	0	300	50	3	10	120 1	0.10	MA/AA/ME 70/20/10	添加せず	常温 25	40	3.5×10^{-4}	140	0.26	2.6	25

7) 7%基: Pr=プロピオン基、Bt=ブチル基、) 溶剤: MA=酢酸メチル、CH=シクロヘキサン、AC=アセトン、ME=メタノール、BT=エタノール、MK=メチルケトン、MC=シクロペンタンを示す。
AA=7%酢酸メチル、DO=1,3-ジエタン、DX=1,4-ジエタン、MK=メチルケトン、MC=シクロペンタンを示す。

これらのドーブの慣性自乗半径、第2ビリアル係数、溶解熱、還元粘度を後記方法で測定し、表3に示した。

(2) セルロースアシレートフィルムの製膜

上記方法により得られた溶液(ドーブ)を、ギヤポンプを用い濾材(濾紙(安積濾紙(株)製、No. 244)およびネル製濾布)に送り込む。濾材の上流側に設置した圧力計の

時間変動を求め濾圧上昇とした。即ちスタート時の圧力を $P(0)$ 、20 tのドープを濾過した後の圧力を P とし、濾圧上昇 $=P/P(0)$ とした。この評価結果を表3に示した。許容範囲は3以下である。

濾過後のドープを定量ギアポンプで流延ダイに送液し、これを有効長6 mのバンド流延機を用いて、乾燥膜厚が100 μm になるように流延する。バンド温度は0℃とした。乾燥のため2秒間風に当て、フィルム中の揮発分が50質量%になったときに、フィルムをバンドから剥ぎ取る。この時流延ダイ部に発生したノロに起因する尾引きが発生しはじめた流延長を「尾引き故障開始長」として表3に示した。許容範囲は15 km以上である。この後100℃で3分、130℃で5分、そして160℃で5分、フィルムを固定せず自由

10

に収縮させて段階的に乾燥して、残りの溶剤を蒸発させた。この後、両端15 cmずつトリミングし、両端に高さ50 μm 幅1 cmのナーリング（厚みだし加工）を行い、幅1.5 mのセルロースアシレートフィルムを得た。

これらの本発明のフィルムはいずれも10 nm以下の良好なレターデションを示した。さらに、これらのフィルムを、製膜工程中の乾燥工程中にオンラインで、あるいはその後オフラインで130℃にて10%~30% MD延伸、さらに10%~30% TD延伸した。これらは、延伸倍率に比例し40 nm~160 nmにレターデションを増加させることができた。

またヘーズも測定したが、本発明のセルロースアシレートフィルムはいずれも0.5%以下であった。

以下に実施例2で用いた測定方法について説明する。

20

(1) 慣性自乗半径、第2ビリアル係数

下記方法に従って、静的光散乱法を用いて測定する。なおこれらの測定は装置の都合上希薄領域で測定するが、これらの測定値は高濃度域のドープの挙動を反映している。

(1-1) セルロースアシレートをドープに使用する溶剤に溶かし、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%の溶液を調製する。なお、秤量は吸湿を防ぐためセルロースアシレートは120℃で2時間乾燥したものを用い、25℃10% rhで行う。

(1-2) これらの溶液、および溶剤を0.2 μm のテフロン製フィルターで濾過する。

(1-3) これらの静的光散乱を、光散乱測定装置（大塚電子（株）製、DLS-700）を用い、25℃に於いて30度から140度まで10度間隔で測定する。

30

(1-4) これらのデータを付属のデーター解析ソフトを用い、BERRYプロット法にて求める。なお、この解析に必要な屈折率はアッペ屈折系で求めた溶剤の値を用い、屈折率の濃度勾配（ dn/dc ）は、示差屈折計（大塚電子（株）製、DRM-1021）を用い、光散乱測定に用いた溶剤、溶液を用いて測定する。

(2) 溶解熱

下記方法に従って、熱量計（Tokyo Riko（株）製、Multipurpose Calorimeter MPC-116）を用いて測定する。なおこれらの測定は装置の都合上希薄領域で測定するが、これらの測定値は高濃度域のドープの挙動を反映している。

(2-1) セルロースアシレートを250 mgずつガラスアンプルに秤量する。なお、秤量は吸湿を防ぐためセルロースアシレートは120℃で2時間乾燥したものを用い、25℃10% RHで行う。

40

(2-2) 熱量計のサンプルセルにドープに使用する溶剤を60 ml入れ、これに上記アンプルをセットする。リファレンスセルには溶剤のみを入れる。

(2-3) 27℃において、セルに付属の攪拌子でゆっくり攪拌しながら、熱量計が安定したのを待つ。この後、付属の治具でアンプルを破壊し、発生した熱量を測定する。

(2-4) 熱量の校正は、セルに付属の電気抵抗（100 Ω ）に2 Vで15分通電した時の熱量と現れた発熱ピークの面積の関係を用いて行う。

(3) 還元粘度

下記方法に従って、Ostwald型粘度計を用いて測定する。なおこれらの測定は装置

50

の都合上希薄領域で測定するが、これらの測定値は高濃度域のドーブの挙動を反映している。

(3-1) セルロースアシレートをドーブに使用する溶剤に溶かし、0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%の溶液を調製する。なお、秤量は吸湿を防ぐためセルロースアシレートは120℃で2時間乾燥したものを用い、25℃10% rhで行う。

(3-2) これらの溶液、および溶剤を5 μmのテフロン製フィルターで濾過する。

(3-3) 25℃において溶剤の落下時間が100秒±20秒となる粘度管を選ぶ。

(3-4) これを用い溶剤の落下時間 $t(0)$ と、各濃度 (X%) の落下時間 $t(x)$ を測定する。これらから相対粘度 $\eta_{sp} = \{t(x) - t(0)\} / t(0)$ を求める。

(3-5) 横軸の濃度 (X)、縦軸に η_{sp} をプロット、X=0に向かって外挿し縦軸 η_{sp} との切片を還元粘度 $[\eta]$ とする。

(4) セルロースアシレートのアセチル基と他のアシル基の置換度

A STM D 817-91 に準じて行い、鹼化法によって測定する。

(4-1) 乾燥したセルロースアシレートを精秤しアセトンとジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶剤 (容量比 4 : 1) に溶解後、所定の 1 N-水酸化ナトリウム水溶液を添加し、25℃で2時間鹼化する。フェノールフタレインをフェノールフタレインを指示薬として添加し、1 N-硫酸 (濃度ファクター : F) で過剰の水酸化ナトリウムを滴定した。また、上記と同様の方法により、ブランクテストを行い、下記式に従い置換度を求めた。

$$T[A+B] = (E - M) \times F / (1000 \times W)$$

$$A = \{162.14 \times T[A+B]\} / \{1 - 42.14 \times T[A+B] + (1 - 56.06 \times T[A+B]) \times (C_a / C_b)\}$$

$$B = A \times (C_a / C_b)$$

ここで、T[A+B] : 全有機酸量 (モル/g)

E : ブランク試験滴定量 (ml)

M : 試料滴定量 (ml)

F : 1 N-硫酸のファクター

W : 試料質量 (g)

C_a : イオンクロマトグラフィーで測定した酢酸量 (モル)

C_b : イオンクロマトグラフィーで測定した炭素原子数 3 以上 5 以下の有機酸量 (モル)

A : アセチル基の置換度

B : 炭素原子数 3 以上 5 以下の有機酸の置換度

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP01/07949
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08J5/18, B29C41/12, C08L1/12 // C08L1/12, B29K1:00, B29L7:00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08J5/18, B29C41/12, C08L1/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Kobo 1976-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Kobo 1996-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Kobo 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Kobo 1994-2001 Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
I	EP 723993 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd., Daicel Chemical Industries, Ltd.), 31 July, 1996 (31.07.96), Claims; page 2, lines 19 to 22; page 5, line 36 to page 7, line 31 & JP 9-95538 A page 2, Par. No. [0002]; page 5, Par. No. [0022] to page 7, Par. No. [0029] & JP 9-95557 A page 2, Par. No. [0002]; page 5, Par. No. [0023] to page 6, Par. No. [0027] & US 5663310 A & EP 723986 A1 & JP 9-95544 A & US 5705632 A	1-11
I	JP 10-48779 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 February, 1998 (20.02.98), Claims; page 4, Par. No. [0019] to page 6, Par. No. [0026] (Family: none)	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier documents but published on or after the international filing date "L" documents which may give rise to priority claims or which are cited to substantiate the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 December, 2001 (06.12.01)		Date of mailing of the international search report 18 December, 2001 (18.12.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-292989 A (Konica Corporation), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; page 4, Par. No. [0029] to page 5, Par. No. [0036] (Family: none)	1-11
X A	JP 10-60170 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.98), Claims; page 5, Par. No. [0018] to page 6, Par. No. [0023] (Family: none)	1-6,8,11 7
X A	JP 11-71464 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims; pages 5, Par. Nos. [0020] to [0033] (Family: none)	1-6,8,11 7
X A	JP 11-322947 A (Konica Corporation), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; page 4, Par. Nos. [0032] to [0033] (Family: none)	1-6,10,11 7-9
X A	JP 2000-95876 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims; pages 6 to 7, Par. Nos. [0018] to [0021] (Family: none)	1-6,8,11 7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/07949
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C08J5/18 B29C41/12 C08L1/12 // C08L1:12 B29K1:00 B29L7:00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. C08J5/18 B29C41/12 C08L1/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分析に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年		
日本国公開実用新案公報 1971-2001年		
日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
日本国登録実用新案公報 1994-2001年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 723993 A1 (FUJII PHOTO FILM CO., LTD., DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 31. 7月. 1996 (31. 07. 96), 特許請求の範囲, 第2頁第19-22行, 第5頁第36行-第7頁第31行 & JP 9-95538 A, 第2頁 [0002], 第5頁 [0022]-第7頁 [0029] & JP 9-95557 A, 第2頁 [0002], 第5頁 [0023]-第6頁 [0027] & US 5663310 A & EP 723986 A1 & JP 9-95544 A & US 5705632 A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の表にも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特許に関連する文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に基礎を形成する文献又は他の文献の引用日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 直接による開示、使用、開示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特許に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性は達歩性がないと考えられるもの 「Y」 特許に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって達歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06. 12. 01	国際調査報告の発注日
国際調査機関の名称及び住所		特許庁特許官 (権限のある職員)
日本国特許庁 (JSA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		文野 宏樹
		電話番号 03-3581-1101 内線 3456

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO1/07949
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-48779 A (富士写真フイルム株式会社) 20. 2 月. 1998 (20. 02. 98), 特許請求の範囲, 第4頁 [0 019] - 第6頁 [0026] (ファミリーなし)	1-11
X	JP 11-292989 A (コニカ株式会社) 26. 10月. 1 999 (26. 10. 99), 特許請求の範囲, 第4頁 [002 9] - 第5頁 [0036] (ファミリーなし)	1-11
X A	JP 10-60170 A (富士写真フイルム株式会社) 3. 3 月. 1998 (03. 03. 98), 特許請求の範囲, 第5頁 [0 018] - 第6頁 [0023] (ファミリーなし)	1-6, 8, 11 7
X A	JP 11-71464 A (ダイセル化学工業株式会社) 16. 3 月. 1999 (16. 03. 99), 特許請求の範囲, 第5頁 [0 020] - [0033] (ファミリーなし)	1-6, 8, 11 7
X A	JP 11-322947 A (コニカ株式会社) 26. 11月. 1 999 (26. 11. 99), 特許請求の範囲, 第4頁 [003 2] - [0033] (ファミリーなし)	1-6, 10, 11 7-9
X A	JP 2000-95878 A (富士写真フイルム株式会社) 4. 4月. 2000 (04. 04. 00), 特許請求の範囲, 第6-7 頁 [0018] - [0021] (ファミリーなし)	1-6, 8, 11 7

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

フロントページの続き

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。